ÜBER

GALVANISCHE POLARISATION

UND DAS

SMEE'SCHE ELEMENT.

INAUGURAL-DISSERTATION

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT WÜRZBURG

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

VORGELEGT VON

WILLIAM HALLOCK A. B.
FELLOW OF COLUMBIA COLLEGE NEW-YORK.

MIT EINER TAFEL.

LEIPZIG,
DRUCK VON METZGER & WITTIG.
1882.

ÜBER

GALVANISCHE POLARISATION

UND DAS

SMEE'SCHE ELEMENT.

INAUGURAL-DISSERTATION

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT WÜRZBURG

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

VORGELEGT VON

WILLIAM HALLOCK A. B.
FELLOW OF COLUMBIA COLLEGE NEW-YORK.

MIT EINER TAFEL.

LEIPZIG,
DRUCK VON METZGER & WITTIG.
1882.

SEINER THEUREN MUTTER

IN

KINDLICHER LIEBE

GEWIDMET

VOM

VERFASSER.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549806_0169

§ 1. Einleitung.

Den Ausgangspunkt des ersten Theiles vorliegender Untersuchung bildete die wiederholt beobachtete und durch sorgfältige Versuche bestätigte Thatsache, dass die electromotorische Kraft eines Smee'schen Elementes, verglichen mit derjenigen eines Daniell'schen Werthe ergibt, die von dem sogenannten „theoretischen Werthe“ 0,75 D., je nach der Bestimmungsweise im positiven und negativen Sinne, sehr beträchtlich abweichen. Die Compensationsmethode, sowie diejenige mit Galvanoskop und grossem Widerstande führt zu bedeutend grösseren Werthen, mit Galvanoskop und kleinem Widerstand (bis 300—400 S.-E.) dagegen zu bedeutend kleineren, selbst dann, wenn die Säure frisch und die Platinplatte frisch platinirt ist.

Es sind in neuerer Zeit verschiedene Arbeiten erschienen, die sich mit „inconstanten“ Elementen beschäftigen. Insbesondere ist das Smee'sche Element einer genaueren Untersuchung unterworfen worden von Hrn. Exner[1]) und Hrn. Fromme[2]), deren Resultate aber schwer in Einklang zu bringen sind.

Die vorliegende Arbeit wurde auf Anregung des Hrn. Prof. F. Kohlrausch unternommen, und ich möchte ihm bei

1) F. Exner, Wien. Ber. **80.** 1879 und Wied. Ann. **10.** p. 265. 1880.

2) C. Fromme, Sep.-Abdr. a. d. 20. Ber. d. Oberh. Ges. f. Natur- u. Heilkunde u. Wied. Ann. **12.** p. 399. 1881.

dieser Gelegenheit meinen innigsten Dank aussprechen für seine freundlichste Unterstützung während ihrer Ausführung. Die Arbeit soll weitere Beiträge über die Wirkungsweise des Smee'schen Elementes liefern. Es lag zunächst im Plan dieser Untersuchung, die bisherige Erklärungsweise, namentlich diejenige von Hrn. Exner und Fromme, einer sorgfältigen Prüfung zu unterwerfen und durch weitere Versuche zu finden, welche Erklärung den Thatsachen am besten entspricht.

Im Zusammenhange mit dieser Frage steht die zweite, ob man die electromotorische Kraft eines galvanischen Elementes oder diejenige einer polarisirten Zersetzungszelle von vornherein aus der Wärmetönung der dabei stattfindenden chemischen Processe berechnen kann. Mit dieser Frage beschäftigt sich der zweite Theil dieser Arbeit; darin wurde versucht, die schon vorhandenen Werthe der electromotorischen Kraft der Polarisation zu controliren, sowie neue zu ermitteln, um möglichst viele übereinstimmende oder nichtübereinstimmende Daten zwischen der Beobachtung und der Berechnung zu erhalten.

§ 2. Apparate.

In Ermangelung eines allen Ansprüchen genügenden Electrometers wurde bei den Versuchen ein Galvanometer mit Benutzung von grossen Widerständen in Gebrauch genommen. Das Instrument war ein Wiedemann'sches Spiegelgalvanometer mit Multiplicatorrollen von 17800 Windungen und 6700 S.-E. Widerstand. Der ringförmige Magnet, sehr stark gedämpft und von kleiner ($t = 1{,}1$ Sec.) Schwingungsdauer, kam selbst bei grossen Ausschlägen schon nach 4 bis 6 Secunden zur Ruhe. Zur Charakterisirung der Empfindlichkeit des Instrumentes will ich bemerken, dass dasselbe ohne Astasirung des Magnets bei einem Scalenabstande von 2 m und bei 330 000 S.-E. Widerstand für ein Daniell einen Ausschlag gab von 170 Scalenth.

Da zur Herstellung des erforderlichen Widerstandes von mehreren hunderttausend Einheiten ein Drahtwiderstand

zuerst nicht vorhanden, und überdies die Frage nicht ohne Interesse war, inwiefern man auch bei grösseren Ansprüchen auf Genauigkeit einen Drahtwiderstand durch ein anderes Material ersetzen kann, habe ich den Versuch gemacht, einen flüssigen Widerstand herzustellen, der auch die nöthige Unveränderlichkeit mit der gewünschten Genauigkeit vereinigt.

Die Idee war zwar keineswegs neu. Der Widerstand einer Flüssigkeitssäule ist schon öfters bei Untersuchungen benutzt worden, aber so weit mir bekannt, nur da, wo es nicht so sehr auf Genauigkeit ankam. So hat z. B. Hr. Hittorf[1]) eine Jodcadmiumlösung zwischen Cadmiumelectroden gebraucht, um einen Widerstand von 3 500 000 S.-E. zu erhalten. In ähnlicher Weise hat Hr. Exner[2]) $ZnSO_4$-Lösung zwischen amalgamirten Zinkelectroden benutzt. Den Widerstand berechnet er aus den Dimensionen der Capillarröhren, indem er als mittleren Querschnitt des Rohres das arithmetische Mittel aus den beiden Endquerschnitten annimmt. Die Röhren wurden durch Ausziehen eines weiteren Rohres hergestellt; die zwei Enddurchmesser waren, zuweilen sehr verschieden, in einem Falle z. B. 0,136 und 0,216 mm. Infolge dieser Bestimmungsmethode glaube ich dass die Resultate wohl keine Ansprüche auf Genauigkeit machen können, trotzdem sie bis auf ein Zehntausendstel eines Procentes angegeben sind, um so mehr, als ja auch die Temperatur der Flüssigkeit überhaupt nicht berücksichtigt ist.

Der in der vorliegenden Untersuchung gebrauchte Wiederstand war derjenige einer weingeistigen $ZnCl_2$-Lösung zwischen amalgamirten Zinkelectroden und wurde mit der Wheatstone'schen Brücke in dem Verhältniss 1000 zu 10000 bestimmt. Die Länge des Capillarrohres war ungefähr 200 mm, der Durchmesser etwa 1 mm. Die Lösung war concentrirt. Wasserhaltiger Alkohol als Lösungsmittel wurde vorgezogen, weil sich in einer Untersuchung von

1) W. Hittorf, Wied. Ann. **7.** p. 563. 1879.
2) F. Exner, Wien. Ber. **84.** p. 528—529. 1881.

Hrn. F. Kohlrausch[1]) herausgestellt hat, dass alkoholische Lösungen weniger durch kleine Verunreinigungen beeinflusst werden als wässerige Lösungen von gleichem Widerstande. $ZnCl_2$ wurde genommen, weil es in Alkohol mehr löslich ist als die übrigen Zinksalze. Die Form des zuerst gebrauchten Gefässes sowie ein Querschnitt einer Electrode sind in Fig. 1 A und *a* angegeben.

Um zu beweisen, dass die Polarisation der Electroden wirklich zu vernachlässigen war, wurden beide in ein mit der Lösung gefülltes Gefäss gesetzt und ein starker Strom durchgeleitet; die Polarisation ergab sich selbst dann zu nur 0,01 D.; und als mir später ein Drahtwiderstand von 200000 S.-E. zur Verfügung stand, zeigte eine Reihe von parallelen Versuchen, dass der Gebrauch von flüssigen Widerständen keine andere Fehlerquelle mit sich brachte, als ihren grossen Wärmecoëfficienten. Während der drei Monate, über welche meine Bestimmungen sich erstreckten, ist der Widerstand constant geblieben bis auf einen Fehler in der Temperaturbestimmung von 0,1° C. Einmal beim Hin- und Hertragen, um andere Klemmen anzulöthen, ist der Widerstand um ca. 2 Proc. grösser geworden, wahrscheinlich weil ein Niederschlag, der sich um die Electroden gebildet hatte, in das enge Rohr gelangte, trotz der in der Verengerung befindlichen Glaswolle.

Infolge dieses Nachtheils der Form A habe ich später die Form C genommen, die aber wieder den Nachtheil besitzt, dass kleine Luftbläschen sich oben unbemerkt ansammeln können, was sich allerdings dadurch unschädlich machen lässt, dass man oben das Rohr etwas ausbaucht. Unbedingt die beste Form ist B, nur bietet die Herstellung des Gefässes einige Schwierigkeiten.

Nach meinen Erfahrungen kann ich solche Widerstände als sehr empfehlenswerth bezeichnen wegen ihrer Billigkeit und Leichtigkeit der Construction und ihrer für sehr viele Zwecke vollständig ausreichenden Genauigkeit und Unveränderlichkeit. Der Widerstand ist sehr leicht in beliebiger

1) F. Kohlrausch, Pogg. Ann. Ergbd. 8. p. 1. 1877.

Grösse durch verschiedene Länge des Capillarrohrs oder durch den Wassergehalt des Alkohols und die dadurch aufgelöste Salzmenge herzustellen. Um die Temperatur genau zu bestimmen und constant zu erhalten, musste man das Ganze in ein Gehäuse einschliessen oder in ein Wasserbad stellen.

Es könnte gegen die Anwendbarkeit des Galvanometers an Stelle des Electrometers ein Bedenken insofern entstehen, als ja durch den Strom ein Abfall der Polarisation eintreten muss. Es lässt sich indessen schon von vornherein leicht überschlagen, dass dieser Abfall bei grossem Widerstande im Schliessungskreise für die erste Zeit kaum nachweisbar sein wird. So würde z. B. bei einer electromotorischen Kraft der Polarisation gleich 1 Bunsen und bei einem Widerstande im Schliessungskreise von 150000 S.-E. blos 0,1 cmm Wasserstoff in der Minute verbraucht werden. Dass diese Quantität bei den noch stark beladenen Platten nur einen unbedeutenden Einfluss ausübt, ist zu erwarten.

Ich habe mich aber auch durch Versuche überzeugt, dass das oben Gesagte wirklich zutrifft.

Dazu wurden zwei platinirte Platinplatten zweimal gleich stark polarisirt. Das eine mal wurden die Platten durch einen Schliessungskreis von 150000 S.-E. geschlossen und der Stand der Nadel jede Minute abgelesen. Das andere mal wurde der Strom jede Minute blos während sechs bis acht Secunden geschlossen und gleich wieder geöffnet. Die in beiden Fällen beobachteten Ausschläge sind in Curve I, resp. Curve II (Fig. 2) graphisch dargestellt. Man sieht, dass diese Curven erst nach 17 Minuten merklich auseinander gehen, woraus folgt, dass in der That der Einfluss eines so schwachen Stromes auf den Verlauf der Polarisation während der ersten Minuten verschwindend ist.

Einen Vortheil hat wohl die Anwendung des Electrometers im Vergleich zum Galvanometer, der darin besteht, dass man mittelst einer raschen Wippenbewegung das Electrometer laden und dadurch einen Ausschlag beobachten kann, welcher derjenigen Polarisation entspricht, die unmittelbar nach Oeffnen des primären Stromes auftritt. Dagegen ist

das Electrometer nicht so bequem wie ein Galvanometer, weil es eine lange Schwingungsdauer und sehr schwache Dämpfung besitzt.

Der gebrauchte Commutator war ein Weber'scher Quecksilber-Commutator, in der Form wie sie von E. Hartmann in Würzburg, angefertigt werden. Das bewegliche Brett ist so niedrig gestellt, dass der Stromwechsel sehr rasch und nöthigenfalls ohne Unterbrechung des Stromes geschehen kann. An dem Brett ist oben eine Einrichtung angebracht, durch welche man, wie es oft sehr bequem ist, die zwei inneren Klemmschrauben mit einander verbinden kann.

§ 3. Versuche über die Zunahme der electromotorischen Kraft des Smee'schen Elementes.

Wie in der Einleitung bereits erwähnt wurde, steigt die electromotorische Kraft des Smee'schen Elementes über den normalen Werth von $E = 0{,}75$ D., wenn der Widerstand im Schliessungskreise gross ist.

Nach Exner[1]) soll diese Thatsache darin ihren Grund haben, dass der an der Platinplatte nascirende Wasserstoff durch den in der Säure gelösten Sauerstoff oxydirt und dadurch die Wärmetönung erhöht wird.

Die Frage würde sich in einfacher Weise entscheiden lassen, wenn es gelingen würde, ein vollständig gasfreies Element herzustellen. Dies ist jedoch, wie Hr. Exner selbst erwähnt, sehr schwer. Die Methode, die er anwendet, das Element eine Zeit lang in kurzem Kreise zu schliessen, entfernt wohl den Sauerstoff durch Verbrauch desselben zur Oxydation des Wasserstoffes, macht aber das Element keineswegs gasfrei, da ja der Wasserstoff in beträchtlichen Mengen im Element zurückbleibt.

Die Art und Weise, wie ich bestrebt war, obige Frage zu lösen, war folgende.

Ein Streifen Zinkblech 1×6 cm, und ein Platindraht,

1) F. Exner, Wien. Ber. **80.** 1879 und Wied. Ann. **10.** p. 265. 1880.

0,1 cm Durchmesser, 5 cm Länge, in dem Korke einer 100 ccm Kochflasche befestigt, bildeten das Element. Dasselbe, frisch mit 5% Schwefelsäure gefüllt, gab bei 150 000 S.-E. Widerstand im Schliessungskreise $E = 1{,}07$ D., dagegen in einem kurzen Kreise von 0,2 S.-E. äusseren Widerstand in der ersten Minute $E = 0{,}71$ D., sie sank aber in drei Minuten auf $E = 0{,}25$ D., in 22 Minuten auf $E = 0{,}057$ und in 70 Minuten auf $E = 0{,}03$ D. Diese kleineren Werthe dürfen jedoch nur als angenähert angesehen werden, da sie mittelst einer Tangentenbussole in einem Kreise von blos 0,2 S.-E. äusserem Widerstande bestimmt wurden. Während der Widerstand des Elements etwa 4,5 S.-E. betrug. Daher sind infolge der Unsicherheit in der Bestimmung des inneren Widerstandes eines inconstanten Elementes und der Aenderungen desselben die angegebenen electromotorischen Kräfte nicht als streng genau zu betrachten. Im Verlaufe des Versuches, als die electromotorische Kraft auf $E = 0{,}12$ D. herabgesunken war, wurde constatirt, dass dieselbe wieder auf ca. 0,65 D. gesteigert und erhalten werden konnte durch heftiges Schütteln; beim Aufhören sank sie sofort wieder auf $E = 0{,}12$ D. Um nun die in der Säure gelösten Gase durch Wasserstoff zu verbrauchen oder zu verdrängen, wurde das Element durch einen kurzen Draht geschlossen und 19 Stunden stehen gelassen; die electromotorische Kraft in einem Kreise von 150 000 S.-E. bestimmt, ergab sich sodann constant $E = 0{,}69$ D. Darauf wurde das Element über die Flamme gebracht und 20 Minuten im lebhaften Kochen gehalten, um den Wasserstoff möglichst zu vertreiben. Zu diesem Zwecke trug der Kork ein enges 4 cm langes Rohr, um die Gase und Dämpfe austreten zu lassen. Um die Möglichkeit, dass Sauerstoff aus der Luft wieder in die Säure aufgenommen wird, möglichst fern zu halten, wurde eine 1 cm dicke Schicht Petroleum, und zwar während des Siedens über die Flüssigkeit gegossen. Darauf wurde das Element zugesiegelt, abgekühlt und die electromotorische Kraft bestimmt. Nach 5 Sec. war $E = 0{,}86$ D. gefunden, das Element war geschlossen gelassen und

nach 15 Sec. war $E = 0{,}70$ D. gefunden,
„ 1 Min. „ $E = 0{,}68$ „ „
„ 10 „ „ $E = 0{,}70$ „ „ .

Das Element wurde dann auseinander genommen, und eine Bestimmung ergab 3 Proc. freie Schwefelsäure, während ursprünglich 5 Proc. vorhanden waren.

Der Versuch wurde sodann wiederholt. Das Element wurde wieder frisch zusammengestellt und 18 Stunden kurz geschlossen gelassen; die electromotorische Kraft durch 150000 S.-E. ergab sich dann in der ersten Minute $E = 0{,}51$ D., stieg aber in sechs Minuten bis $E = 0{,}70$ D. und blieb zwischen $E = 0{,}70$ D. und $E = 0{,}73$ D. Nach Aufgiessen von Petroleum und 20 Minuten langem Kochen war sie im Kreise von 150000 S.-E. $E = 1{,}01$ D., sank aber in vier Minuten bis auf $E = 0{,}88$ D., während das Element geschlossen blieb, und

in 26 Min. bis auf $E = 0{,}83$ D.
„ 140 „ „ „ $E = 0{,}73$ „.

Das Ansteigen der electromotorischen Kraft über den theoretischen Werth hinaus, wie es bei diesen beiden Versuchen übereinstimmend beobachtet wurde, muss wohl als genügender Beweis angesehen werden, dass diejenigen Werthe der electromotorischen Kraft des Smee'schen Elementes die über dem normalen liegen, nicht ihren Grund in der Gegenwart von Sauerstoff haben, da ja dessen Zutritt verhindert wurde, sondern in der Abwesenheit, resp. in dem kleinen Werthe der Gegenkraft der Wasserstoffpolarisation. Für letztere Auffassung spricht auch das oben erwähnte Ansteigen der electromotorischen Kraft durch heftiges Schütteln, was nur in dem mechanischen Wegschaffen des Wasserstoffes seinen Grund haben kann; in der That war das Rohr im Korke viel zu lang und eng, und die Wasserstoffentwickelung eine zu lebhafte, als dass man annehmen konnte, es stamme von dem hineindiffundirten Sauerstoffe der Luft her.

Es lag der Gedanke nahe, den Sauerstoff einfach auch dadurch zu entfernen, dass man die Flüssigkeit längere

Zeit unter Kohlensäure hält. Aber auch in diesem Falle wäre das Element keineswegs gasfrei gemacht, da ja wieder Kohlensäure in die Flüssigkeit eintreten würde, und obwohl es wahrscheinlich ist, dass letztere in geringerem Grade activ ist, sind wir doch nicht berechtigt zu sagen, dass sie sich vollkommen passiv verhält.

Diesem Gedanken entsprechend, wurde eine Reihe von Versuchen angestellt, bei welchen der Sauerstoff durch Kohlensäure ersetzt war. Das Platin und Zink befanden sich dabei in getrennten Gefässen, und die Kohlensäure wurde durch das die Platinplatte enthaltende Gefäss geleitet. Die electromotorische Kraft, nachdem sie durch Schliessen in einem kurzen Kreise bedeutend unter den normalen Werth gesunken war, stieg in einem langen Kreise stets über diesen Werth hinaus.

Es folgt also auch aus diesen Versuchen, dass die electromotorische Kraft des Smee'schen Elementes auch bei völliger Abwesenheit von Sauerstoff den normalen Werth überschreiten kann, und dass somit die über dem normalen liegenden Werthe nicht durch Einwirkung von Sauerstoff — wie es Hr. Exner thut — erklärt werden können.

Ich will aber mit diesen Versuchen durchaus nicht beweisen, dass diejenigen Gase, die in der Flüssigkeit gelöst vorhanden sind, die aber nicht direct zur Polarisation beitragen, z. B. Sauerstoff, Kohlensäure u. s. w., keinen Einfluss auf die electromotorische Kraft des Elementes ausüben, sondern, dass dieser Einfluss zu klein ist, als dass man die beobachteten grossen Schwankungen derselben dadurch erklären könnte.

Dass solche gelöste Gase die Kraft des Elementes in merklicher Weise beeinflussen, zeigt folgender Versuch.

Ein Element wurde so unter einer oben mit zwei Hähnen versehenen Glasglocke aufgestellt, dass durch Hinzuführen von Gasen die Säure von den Platten ferngehalten werden konnte so dass sie erst beim Oeffnen eines Hahnes stieg und das Element in Wirkung setzte. Auf diese Weise wurden die Platten sieben Stunden in einer fortwährend wechseln-

den Atmosphäre von Wasserstoff gehalten; beim Hereinlassen der Säure ergab sich die electromotorische Kraft durch 150 000 S.-E. nach fünf Secunden zu $E = 0{,}87$ D. nach einer Minute zu $E = 0{,}92$ D., nach zehn Minuten zu $E = 0{,}95$ D.

Die Säure wurde nochmals durch Wasserstoff vertrieben; wenn nach acht Minuten die Säure eingelassen wurde, ergab sich nach 5 Secunden $E = 0{,}84$ D., nach 30 Secunden $E = 0{,}91$ D., nach zehn Minuten $E = 0{,}97$ D., und nach 40 Stunden $E = 0{,}99$ D. Beim Durchleiten von Luft stieg sie auf $E = 1{,}06$ D., wurde der Luftstrom durch einen Kohlensäurestrom ersetzt, so sank sie bis $E = 0{,}93$ D., stieg aber bis auf $E = 1{,}05$ D. beim nochmaligen Durchleiten von Luft.

Ob dieser Unterschied zwischen der Kraft des Elementes, wenn Luft und wenn Kohlensäure durchgeleitet wird, in einer Oxydation des Wasserstoffes oder in einer theilweise entgegengesetzten Polarisation der Platte durch Sauerstoff zu suchen ist, kann aus diesem Versuche nicht entschieden werden; es folgt aber daraus, dass die in der Säure gelösten Gase die electromotorische Kraft merklich beeinflussen.

Dieser Versuch zeigt auch, wie die electromotorische Kraft verkleinert werden kann durch Sättigen des Platins mit Wasserstoff, ohne die Säure ihres Sauerstoffes zu berauben. Wäre übrigens dieser Werth $E = 0{,}83$ D. wegen gelösten Sauerstoffes grösser als 0,75 D., so hätte er mit der Zeit abnehmen müssen, weil die Säure ihren Vorrath an Sauerstoff verliert und nichts davon aufnehmen kann, da sie sich unter einer Atmosphäre von Wasserstoff befand; dem entgegen hat die Kraft mit der Zeit zugenommen.

§ 4. Versuche über die Abnahme der electromotorischen Kraft des Smee'schen Elementes.

Beträgt der Widerstand im Schliessungskreise bei gewöhnlichen Smee'schen Elementen (Pt-Oberfläche 80 qcm) blos einige Hundert Einheiten inclusive des Elementes und darunter, so ergeben, wie in der Einleitung hervorgehoben wurde, die Bestimmungen der electromotorischen Kraft des Smee'schen Elementes Werthe, die beträchtlich unter dem normalen liegen.

Hr. Exner[1]) erklärt diese Thatsache dadurch, dass schlechterleitender Zinkvitriol gebildet und wieder zersetzt wird, wodurch der innere Widerstand vergrössert und die Wärmetönung des Elementes verkleinert wird.

Zur Prüfung dieser Erklärungsweise stellte ich folgenden Versuch an.

Eine Zink- und eine Platinplatte stehen in zwei durch ein U-förmig gebogenes Rohr verbundenen Gefässen; die Enden des Rohres sind mit Pergamentpapier zugebunden; das die Platinplatte enthaltende Gefäss ist mittelst eines Deckels geschlossen, durch welchen zwei Röhren zum Durchleiten von Kohlensäure hindurchgehen. Das Element wurde mit verdünnter (5%) Schwefelsäure gefüllt und über das Platin, um den Sauerstoff von demselben fernzuhalten, Kohlensäure geleitet. Im Anfang ergab sich $E = 0{,}81$ D. in einem Schliessungskreise von 6700 S.-E. und stieg in 50 Minuten auf $E = 0{,}84$ D. Darauf wurden die Zink- und Platinplatte, um den in der Flüssigkeit etwa noch gelösten Sauerstoff durch Wasserstoff zu entfernen, durch einen kurzen Draht verbunden und 16 Stunden geschlossen gelassen. Dann wurde die electromotorische Kraft des Elementes im oben genannten Schliessungskreise von 6700 S.-E. bestimmt zu $E = 0{,}31$ D., sie stieg in fünf Minuten auf $E = 0{,}61$ D., in fünf Stunden auf $E = 0{,}70$ D., in 30 Stunden auf $E = 0{,}83$ D.; darauf wurde die Verbindung unterbrochen, das Element luftdicht zugekorkt und zwei Tage stehen gelassen, dabei stieg seine Kraft weiter auf $E = 0{,}92$ D. und nach 14 Tagen auf $E = 1{,}07$ D. Eine Analyse der Flüssigkeit, in welcher sich das Platin befand, ergab keine Spur von Zinkvitriol, was durch die zwei Diaphragmen und das U-förmige Rohr hätte durchwandern müssen, um zur Platinplatte zu gelangen.

Durch diesen Versuch ist es klar, erstens, dass der kleine Werth $E = 0{,}31$ D. nicht daher rührt, dass das Zink des Zinkvitriols an der Platinplatte niedergeschlagen und dabei die Wärmetönung des Elementes verkleinert wird, da sonst die Analyse die Gegenwart von Zink am Platin hätte nach-

1) F. Exner, Wien. Ber. **80.** 1879 und Wied. Ann. **10.** p. 265. 1880.

weisen müssen; zweitens auch nicht daher, dass der innere Widerstand des Elementes durch die Bildung von Zinkvitriol merklich vergrössert wurde, weil die electromotorische Kraft sofort auf $E = 0{,}61$ D. und $E = 0{,}70$ D. stieg, während Kohlensäure noch durchgeleitet, und dabei die Auflösung von Sauerstoff verhindert wurde. Es ist der wegen des grossen inneren Widerstandes und der grossen (ca. 80 qcm) Platinoberfläche geringen Wasserstoffdichtigkeit an der Platinplatte zuzuschreiben, dass die Kraft dieses Elementes nicht unter $E = 0{,}31$ D. zu bringen war ohne Anwendung anderer Elemente.

Infolge dieser Thatsachen sind wir auf die alte allgemein acceptirte Erklärungsweise zurückgewiesen und müssen immer noch den Grund der kleineren Werthe der electromotorischen Kraft des Smee'schen Elementes in der Wasserstoffpolarisation der Platinplatte suchen.

Es spricht auch sehr für die oben erwähnte Erklärungsweise, welche die Schwankungen der electromotorischen Kraft des Smee'schen Elementes den verschiedenen Werthen der Stromdichtigkeit an der Platinplatte zuschreibt, die Aehnlichkeit im Verlaufe zwischen dem Verschwinden der Wasserstoffpolarisation einerseits und dem Ansteigen der electromotorischen Kraft eines Smee's, wenn es von einem kurzen in einen langen Schliessungskreis umgeschaltet wird andererseits, welche sich durch verschiedene gemeinschaftliche Eigenschaften leicht erkennbar macht. Je länger z. B. die Wasserstoffentwickelung an der Platinplatte dauert, desto langsamer ändert sich nachher die electromotorische Kraft. Die Thatsache, dass bei dem Smee'schen Element auch wie bei der Polarisation, die electromotorische Kraft verschieden ausfällt je nachdem die Platte blank oder platinirt ist, spricht auch dafür, dass seine Kraft eher eine Function von der gesammten Oberfläche der Platte als von der unmittelbar umliegenden Flüssigkeitsmenge und den darin gelösten Gasen ist.

§ 5. Allgemeines über Bestimmung der Polarisation.

Die Art und Weise, in welcher man, sei es mit einem Galvanometer oder auch mit einem Electrometer den Maximal-

betrag der Polarisation bestimmen kann, ist eine doppelte: entweder bestimmt man diesen Betrag, während noch der polarisirende Strom geschlossen ist, oder man unterbricht den polarisirenden Strom und beobachtet den Betrag der Polarisation in bestimmten Zeitmomenten kurz nach der Unterbrechung und leitet aus diesen Bestimmungen jenen Maximalbetrag ab. Die meisten Beobachter verfahren meines Wissens nach dieser zweiten Methode; dabei begnügen sie sich, als den Maximalbetrag der Polarisation denjenigen anzunehmen, den man kurz nach Unterbrechung des primären Stromes thatsächlich beobachtet hat. So sagt z. B. Hr. Exner[1]): „Die Polarisation verschwindet auch im ungeschlossenen Zustand mit der Zeit, allein der Vorgang ist dabei doch so stark verzögert, dass jede einfache mit der Hand zu regulirende Wippenbewegung vollkommen ausreicht, den ganzen Betrag der Polarisation am Electrometer erkennen zu lassen," und wieder: „es genügt aber, wie man sich durch die Versuche leicht überzeugt, ein ganz langsames Umlegen der Wippe mit der Hand unter allen Umständen." Diese Annahme hat auch Hr. Beetz[2]) gerechtfertigt gefunden. Dem gegenüber sagt Hr. Fromme[3]): „Will man wirklich den Maximalwerth erhalten, so ist es unbedingt nöthig, die Polarisation während der Dauer des primären Stromes zu bestimmen." Nach meinen Erfahrungen muss ich gestehen, dass die Bestimmungen bei offenem polarisirenden Strome mir nur dann als sicher erscheinen würden, wenn sie unmittelbar nach Unterbrechung des primären Stromes angestellt werden könnten, was aber nicht möglich ist, da sowohl das Electrometer als auch das Galvanometer zur Einstellung beträchtliche Zeit gebraucht. In der That ist der Abfall der Polarisation keineswegs, wie Hr. Exner sagt, stark verzögert, sondern im Gegentheile in den ersten

1) F. Exner, Wien. Ber. **78.** 1878 und Wied. Ann. **5.** p. 388. 1878.

2) W. Beetz, Wied. Ann. **10.** p. 348. 1880. u. Münch. Ber. p. 429. Mai 1880.

3) C. Fromme, Sep. Abdr. a. d. 20. Ber. der Oberh. Gesellsch. f. Natur- u. Heilk., u. Wied. Ann. **12.** p. 399. 1881.

Secunden recht erheblich. Als Beispiel möge folgende Beobachtung dienen, bei welcher die Polarisation bei fünfprocentiger Schwefelsäure zwischen Gaskohlenelectroden bestimmt wurde. Die Zeit ist in Secunden und die electromotorische Kraft in Daniells gegeben:

Zeit: 0, 2, 10, 20, 30, 45, 60, 120, 180, 480,
Kraft: 1,92, 1,77, 1,63, 1,54, 1,49, 1,43, 1,39, 1,28, 1,20, 1,00.

Der Werth „0"-Secunden ist derjenige bei geschlossenem primären Strome.[1]) Man sieht aus diesen Zahlen, dass schon nach zwei Secunden die Abnahme der Polarisation eine ganz beträchtliche ist. Man müsste also unmittelbar nach Unterbrechung des Stromes beobachten, was höchstens dadurch erreichbar wäre, dass man die Wippe wiederholt rasch um- und zurückschlägt, um dem Electrometer, welches ja zur Einstellung beträchtliche Zeit braucht, nach und nach diejenige Ladung zu geben, welche der kurz nach dem Oeffnen des primären Stromes auftretenden electromotorischen Kraft der Polarisation entspricht.

Bei meinen Versuchen konnte dieses Verfahren nicht angewandt werden, da ich mit einem Galvanometer arbeitete; deswegen zog ich es vor, die Polarisation bei geschlossenem primären Strome zu beobachten. Des Vergleichs wegen bestimmte ich dieselbe auch nach dem Unterbrechen des primären Stromes, wobei ich die Beobachtung möglichst bald nach der Unterbrechung, in der Regel nach zwei bis fünf Secunden, anstellte. Eine andere Schwierigkeit trat jedoch bei dieser Bestimmungsmethode mit geschlossenem primären Strome auf. Zu dem Polarisationsstrome durch das

1) Der zeitliche Verlauf des Verschwindens der Polarisation ist auch von Hrn. W. Beetz (Pogg. Ann. **79.** p. 106. 1850) und neulich von Hrn. A. Witkowski (Wied. Ann. **11.** p. 759 1880) untersucht worden, deren Resultate mit obigen in befriedigender Uebereinstimmung stehen. Witkowski liess eine Anzahl Secunden vergehen zwischen dem Oeffnen des primären Stromes und der betreffenden Bestimmung, und seine Curven stehen in vollkommener Uebereinstimmung mit denjenigen, die ich bei ähnlichen Versuchen gewonnen habe, z. B. mit Curve II, die das Verschwinden der Wasserstoff-Sauerstoffpolarisation des Platins angibt und die Seite 9 beschrieben worden ist.

Galvanometer gesellt sich nämlich ein Zweigstrom des polarisirenden Stromes und verstärkt denselben; es geht auch ein Zweigstrom des Polarisationsstromes rückwärts durch die polarisirende Säule. Dass diese zwei Zweigströme nur unter besonderen und selten vorkommenden Umständen zu vernachlässigen sind, leuchtet sofort ein, wenn man berechnet, wie die Intensität dieser Zweigströme von den vorhandenen Widerständen abhängt. Sei E die polarisirende Säule, γ ihr Widerstand plus denjenigen der Zuleitungsdrähte bis zum Voltameter, w der Widerstand des letzteren, und W derjenige des Galvanometerkreises gleich 150 000 S.-E. oder 330 000 S.-E; sei ferner i die Stromintensität im Galvanometer und i' diejenige in γ, i'' diejenige in w, I diejenige, wenn die polarisirende Säule einfach durch $(\gamma + W)$ geschlossen wird, ohne Verbindung im Voltameter, d. h. $I = E/(\gamma + W)$. Wenn wir jetzt die electromotorische Kraft der Polarisation mit P bezeichnen, so erhalten wir nach den Ohm'schen Gesetzen, $E = i'\gamma + iW$; $P = -i''w + iW$, und $i = i' - i''$:

$$P = \frac{W+\gamma}{\gamma} \cdot w \cdot i - E\frac{w}{\gamma} + iW \text{ oder } P = (i - I)\frac{W+\gamma}{\gamma} w + iW,$$

oder, wenn wir $\gamma = 100$ gegen $W = 330\,000$ vernachlässigen:

$$(1) \qquad P = W\left[i - \frac{w}{\gamma}(i - J)\right].$$

Hieraus folgt, dass wir nur dann $P = Wi$ setzen, d. h. die Zweigströme vernachlässigen dürfen, wenn w gegen γ zu vernachlässigen ist, was selten vorkommt, da bei einer Hydrokette γ kaum auf ein oder zwei Einheiten kommt, und bei einer Noë'schen Säule, welche z. B. von Hrn. Exner[1]) gebraucht wurde, γ ca. 6 S.-E.[2]), jedenfalls nicht mehr ist, dagegen w in den meisten Fällen auch ungefähr dieselbe Grösse erreicht; in vorliegender Untersuchung schwankte w zwischen 0,3 S.-E. und 5,0 S.-E., und γ betrug etwa 0,2 S.-E., und infolge dessen würden die Correctionsfactoren sehr grosse und

1) F. Exner, Wien. Ber. **77.** 1878. u. Wied. Ann. **5.** p. 388. 1878.
2) W. Beetz, Wied. Ann. **3.** p. 4. 1878.

schwer bestimmbare Werthe haben; diese Schwierigkeit wurde jedoch grösstentheils beseitigt durch Einschaltung von 100 S.-E. zu γ. Dadurch wurden obige Factoren viel kleiner und leichter und genauer bestimmbar, und in der That wurden jedesmal γ und w bestimmt und in Rechnung gebracht, und die angeführten Werthe der electromotorischen Kraft der Polarisation wurden sämmtlich nach obiger Formel berechnet.

Die folgende Untersuchung über die electromotorische Kraft der Polarisation bei verschiedenen Electroden und verschiedenen Flüssigkeiten wurde unternommen mit directer Rücksicht auf die Frage, ob in allen Fällen der Werth der Polarisation sich aus der Wärmetönung der stattfindenden chemischen Processe berechnen lässt, und haben daher vorzugsweise den Zweck, diese Frage zu beantworten. Im Zusammenhang damit wurden einige Nebenversuche angestellt.

Herr Exner[1]) will z. B. die Verbindungswärme von $PtCl_4$ annähernd berechnen aus dem Unterschiede zwischen der Polarisation von HCl auf Platin und auf Graphitelectroden — 1,26 D. und 1,60 D. — unter der Voraussetzung, dass alles Chlor zur Bildung von $PtCl_4$ verbraucht wird. Zur Prüfung dieser Annahme wurde mittelst eines schwachen Stromes Chlor aus verdünnter Salzsäure auf eine gewogene Platinplatte electrolytisch niedergeschlagen; der Strom durchfloss zur gleichen Zeit ein Volumvoltameter. Hätte das Chlor Platin zu $PtCl_4$ aufgelöst, so hätte die Platte 0,176 g Gewicht verlieren müssen, aber der Unterschied im Gewichte vor- und nachher betrug nur 0,00007 g, lag also innerhalb der Grenzen der Versuchsfehler, mit anderen Worten, es war gar nichts aufgelöst. Derselbe Versuch ist schon früher von Hrn. F. Kohlrausch angestellt worden mit demselben Resultat. Die Differenz, die zwischen der Polarisation auf Platin- und der auf Graphitelectroden fast immer vorhanden ist, ist schwer zu erklären, wenn wir die Electroden, wie es Hr. Exner thut, so lange sie chemisch unverändert bleiben, nur als „Zuleiter" ansehen wollen, und nicht wie gewöhnlich zugeben, dass sie selbst electrisch erregt werden.

1) F. Exner, Wien. Ber. **78.** 1878 und Wied. Ann. **6.** p. 353. 1879.

Noch ein anderer Versuch, der nach der chemischen Theorie schwer erklärlich ist, möge angeführt werden. Zwei Platinplatten tauchten in ein offenes Gefäss A, welches mittelst eines an den Enden mit Pergamentpapier verschlossenen U-förmigen Rohres mit einem zweiten Gefässe B verbunden war; das Gefäss B enthielt eine dritte Platinplatte und war mit Ausnahme von einem Ein- und einem Ausleitungsrohr luftdicht zugedeckt; die ganze Combination wurde mit 5 procentiger Schwefelsäure gefüllt, und während des ganzen Versuches wurde Kohlensäure durch B geleitet, um den Sauerstoff der Luft fern zu halten. Ein starker Strom (drei Bunsen) wurde zwischen den zwei Platten in A 30 Minuten lang durchgeleitet, während die Kathode mit der Platte in B zu einem Elemente durch das Galvanometer und 150 000 S.-E. verbunden war; es ergab sich sich sofort seine electromotorische Kraft $E = 0{,}63$ D., welche während der 30 Minuten auf $E = 0{,}68$ D. stieg. Dieselbe sank nach dem Oeffnen des primären Stromes in fünf Secunden auf $E = 0{,}55$ D., in zwei Minuten auf $E = 0{,}42$ D. und war nach einer halben Stunde noch nicht ganz verschwunden. Ein chemisches Aequivalent für diesen Strom zu finden, ist kaum möglich, wir müssen lieber seinen Grund in dem Uebergang des Wasserstoffs von der stark zu der weniger stark beladenen Platte suchen.

Herr Beetz[1]) hat die Potentialdifferenz nachgewiesen zwischen einer reinen und einer mit Wasserstoff umgebenen Platte, selbst wenn die Flüssigkeit durch sorgfältigstes Auskochen und Auspumpen sauerstofffrei gemacht wurde.[2])

§ 6. Werthe der Polarisation.

Im Folgenden führe ich die bei meinen Versuchen erhaltenen Werthe der Polarisation in Tabellen übersichtlich zusammengestellt an.

1) W. Beetz, Münchn. Ber. Mai p. 429. 1880. und Wied. Ann. **10.** p. 348. 1880.

2) Ueber den Einfluss des Ein- und Ausdringens der Gase in die Electroden auf die Polarisation vergleiche H. Helmholtz, Berl. Ber. p. 288. 1880. F. A. Flemming, Phil. Mag. (5) **1.** p. 142. 1876. und Helmholtz u. Root, Pogg. Ann. **159.** p. 416. 1876.

Tabelle I.

Electrolyte	%	Kohle						Platin				Exner		neu Berech.
		3 Buns. geschl.		2 Buns. geschl.		offen		2 Buns. geschl.		offen				
		Δ	P	Δ	P	Sec.	P	Δ	P	Sec.	P	beob.	berech.	
		0,000		0,000				0,000						
H_2SO_4	5	43	2,02	20	1,92	2	1,76	29	1,95	5	1,67	1,42	1,43	1,36
HCl	6	—	—	26	1,54	2	1,45	44	1,33	5	1,16	1,60	1,61	1,57
NaCl	6	38	2,37	16	2,17	2	2,05	28	1,97	6	1,78	2,08	2,06	2,12
NaOH	5	43	1,93	22	1,79	4	1,63	—	—	—	—	—	—	1,36
$NaNO_3$	5	39	2,24	16	2,12	3	1,99	23	2,18	5	1,30	—	—	1,91*
NaJ	5	50	1,48	27	1,43	3	1,36	44	1,24	5	0,97	1,25	1,24	1,07
$Cu(NO_3)_2$ . . .	5	54	1,20	31	1.16	1	1,04	40	1,45	6	1,29	1,11	1,09	1,01*
$CuSO_4$	5	53	1,20	30	1,18	4	1,06	41	1,34	5	0,88	1,13	1,15	1,12
$ZnCl_2$	10	44	1,92	20	1,89	2	1,84	31	1,86	8	1,82	—	—	2,25
$ZnSO_4$	9,8	41	2,07	18	1,99	2	1,90	21	2,26	4	1,88	2,14	2,14	2,12
$MnCl_2$	5	42	2,02[1])	20	1,91	—	—	30	1,91[2])	5	1,60	—	—	2,55*
$MgSO_4$	5	37	2,32	19	1,91	3	1,68	18	2,39	3	1,62	—	—	2,00*
$AgNO_3$	25	62	0,78	38	0,75	2	0,69	57	0,75	6	0,68	0,42	0,34	0,34*
$Pb(NO_3)_2$ . . .	5	49	1,49	26	1,47	3	1,38	39	1,45	3	1,26[2])	—	—	1,36*

1) Sank nach 20 Minuten auf $E = 1{,}88$ D.

2) Die Anodenplatte ward mit einer braunen Schicht bedeckt.

*) Unsicher, weil man die secundären Rückbildungsprocesse nicht kennt.

Tabelle II.

Natur der Electroden	einfache Oberfläche qcm	H_2SO_4 5%				HCl 6%				NaCl 6%			
		2 Buns. geschl.		offen		2 Buns. geschl.		offen		2 Buns. geschl.		offen	
		Δ	P	Sec.	P	Δ	P	Sec.	P	Δ	P	Sec.	P
		0,000				0,000				0,000			
Platinirtes Platin	28,6	—	—	6	1,57	09	1,13	5	1,12	06	1,80	2	1,77
Blankes „	5.3	29	1,95	5	1,67	44	1,33	5	1,16	28	1,97	6	1,78
Bunsen'sche Gaskohle .	28,0	—	—	5	1,53	—	—	10	1,38	—	—	5	2,05
Gebrauchte Lampenkohle .	2,0	—	—	5	1,48	—	—	7	1,45	—	—	10	2,02
		0,00	—	—	—	0,00	—	—	—	0,00	—	—	
Bleistiftgraphit	1,1	117	2,14	2	1,85	158	1,78	4	1,52	109	2,17	2	1,98
		0,000	—	—	—	0,000	—	—	—	0,000	—	—	—
Alte Gaskohle	2,3	67	1,93	4	1,62	84	1,63	4	1,43	—	—	4	1,70
Neue „ wie geliefert	8,0	20	1,94	4	1,59	—	—	—	—	—	—	—	—
„ „ in HCl gekocht	„	22	1,81	3	1,52	—	—	—	—	—	—	—	—
„ „ „ H_2SO_4 „	„	20	1,92	2	1,76	26	1,54	2	1,45	16	2,17	2	2,05

Tabelle III.

Electromotorische Kraft der polarisirenden Säule =	1,00 D.	1,72 D.	3,44 D.	5,16 D.	6,88 D.
Stromdichtigkeit (mm, mg, qmm) im Voltameter =	—	0,00006	0,00037	0,00073	0,00112
Für H_2SO_4 5% zwischen Platinplatten, P =	—	1,46 D.	1,95 D.	2,01 D.	2,07 D.
Stromdichtigkeit (mm, mg, qmm) im Voltameter =	0,000 002	0,00006	0,00019	0,00043	0,00067
Für NaCl 6% zwischen Kohlenplatten, P =	0,99 D.	1,34 D.	2,17 D.	2,37 D.	2,49 D.

In Tabelle I enthält die erste Columne den „Electrolyten", der zersetzt wurde, die zweite den Procentgehalt (%) der Lösung; unter „Kohle" sind die Werthe für Gaskohlenelectroden (einfache Oberfläche 8 qcm) angegeben, wobei Δ die Stromdichtigkeit (1 qmm als Einheit) an den Electroden bedeutet und P die Polarisation, berechnet nach Formel (1) p. 19. Δ ist berechnet nach der Formel $\Delta = (E - P)/((w + \gamma) . O)$, wo E die electromotorische Kraft (S.-E) der primären Säule (drei, resp. zwei Bunsen), $(w + \gamma)$ der Widerstand im primären Kreise, und O die Oberfläche der Electrode (800 qmm). Ich habe die einfache Oberfläche genommen, da die Electroden das Gefäss fast vollständig ausfüllten. Auch bei Platin waren sie von einem rechteckig gebogenen Glasstab eingerahmt und einander sehr nahe (8 mm) gestellt. Die Werthe der Polarisation P bei „offenem" primären Strome sind aus demjenigen Ausschlag berechnet, der möglichst bald nach dem Oeffnen der zwei Bunsen beobachtet wurde, die dazwischen verflossene Zeit ist unter „Secunde" angegeben.

Hierbei ist Folgendes zu bemerken. In vielen Fällen schien der Werth bei geschlossenem primären Strom der Grenzwerth zu sein für die Zeit Null nach dem Oeffnen des Stromes, und daher sank die Nadel verhältnissmässig langsam und kam nicht in Schwingungen beim Unterbrechen der polarisirenden Säule, in solchen Fällen war es möglich, schon nach zwei oder drei Secunden abzulesen. In anderen gerieth die Nadel in Schwingungen, und die erste Ablesung konnte erst nach etwa fünf Secunden gemacht werden. In den Columnen 13 und 14 sind die von Hrn. Exner beobachteten, resp. berechneten Werthe. Die letzte Columne enthält die von mir berechneten Werthe unter Zugrundelegung der Verbindungswärmen von J. Thomsen[1]), wie sie in Richter, Anorganische Chemie, tabellarisch zusammen gestellt sind. Das Schema wonach die Berechnung geschah, war folgendes:

1) J. Thomsen, Kolbe's Journ. **11.** p. 18. u. **12.** 1875.

Daniell	$ZnSO_4 - CuSO_4$		
	248,4 — 198,3 =	50,1	1,00 D.
H_2SO_4	$H_2SO_4 + H_2O - H_2SO_4$		
	210,7 + 68,3 — 210,7 =	68,3	1,36 D.
HCl	HCl		
	39,3	39,3	1,57 D.
NaCl	$NaCl + H_2O - NaOH$		
	96,5 + 68,3 — 111,8 =	53,0	2,12 D.
NaOH	$2NaOH + H_2O - 2NaOH$		
	223,6 + 68,3 — 223,6 =	68,3	1,36 D.
$NaNO_3$*	$2NaNO_3 + 3H_2O - 2HNO_3 - 2NaOH$		
	212,4 + 204,9 — 98,2 —223,6 =	95,5	1,91 D.
NaJ	$NaJ + H_2O - NaOH$		
	70,3 + 68,3 — 111,8 =	26,8	1,07 D.
$Cu(NO_3)_2$*	$Cu(NO_3)_2 + H_2O - 2HNO_3$		
	82,2 + 68,3 — 98,2 =	52,3	1,04 D.
$CuSO_4$	$CuSO_4 + H_2O - H_2SO_4$		
	198,3 + 68,3 — 210,7 =	55,9	1,12 D.
$ZnCl_2$	$ZnCl_2$		
	112,8 =	112,8	2,25 D.
$ZnSO_4$	$ZnSO_4 + H_2O - H_2SO_4$		
	248,4 + 68,4 — 270,7 =	106,0	2,12 D.
$MnCl_2$*	$MnCl_2$		
	128,0 =	128,0	2,55 D.
$MgSO_4$*	$MgSO_4 + 3H_2O - H_2SO_4 - Mg(OH)_2$		
	323,0 + 204,9 — 210,7 — 217,2 (in trockenem Zustande)	100,0	2,00 D.
$AgNO_3$*	$2AgNO_3 + H_2O - 2HNO_3$		
	46,6 + 68,3 — 98,2 =	8,4	0,34 D.
$Pb(NO_3)_2$	$Pb(NO_3)_2 + H_2O - 2HNO_3$		
	97,9 + 68,3 — 98,2 =	68,0	1,36 D.

Die mit einem Stern (*) bezeichneten Werthe sind wegen der Unsicherheit über die stattfindenden secundären Processe als sehr unsicher anzusehen. Ob überhaupt und zu welchem Grade secundäre Processe die Polarisation beeinflussen, ist noch nicht vollständig bekannt.[1])

Tabelle II enthält die electromotorische Kraft der Polarisation für H_2SO_4, HCl und NaCl zwischen den in der

1) Vergl. über diese Frage: Wied. Galv. **2.** (2) p. 498. § 1130—1146. 1874 über primäre und secundäre Wärmevorgänge in Zersetzungszellen.

ersten Columne angeführten Electroden; im übrigen ist sie wie Tabelle I zu verstehen.

Tabelle III gibt die Werthe der Polarisation für anwachsende Kräfte der polarisirenden Säule von 1 D. bis 4 Buns. = 6,88 D. Die erste horizontale Reihe enthält die electromotorische Kraft der primären Säule; die zweite und vierte die Stromdichtigkeit im Voltameter in magnetischem Maasse (mg, mm, qmm) berechnet wie für Tabelle I. Die dritte und fünfte Reihe geben die Werthe der Polarisation für die Electroden und die Electrolyte die in der ersten verticalen Columne angegeben sind. Bei der Angabe der Polarisation in allen den Tabellen ist Daniell gleich Eins gesetzt.

§ 7. Folgerungen.

Wenn auch, wie bekannt, im allgemeinen die Polarisation mit der Affinität zwischen den ausgeschiedenen Elementen oder Radicalen sich ändert, so sind wir doch noch nicht im Stande, sie daraus zu berechnen; wahrscheinlich weil wir nicht genau wissen, welche Processe in Betracht zu ziehen sind, und weil wir ebenso wenig ihre Wärmetönung kennen. In Tabelle I finden wir Obiges bestätigt. In den meisten Fällen ist der theoretische Werth kleiner als der beobachtete, besonders bei H_2SO_4, und da diese beobachteten Werthe nur Grenzwerthe für zwei resp. drei B. und nicht für sehr starke Ströme sind, so würde die Abweichung für letztere eine noch bedeutendere sein. Wenn in der That die Polarisation bei Platin in H_2SO_4 blos 1,36 D. wäre, so sollte man eine ziemlich lebhafte Wasserstoffentwickelung mit zwei D. bekommen, wogegen in einem Versuch zwei D. in 17 Stunden durch etwa 15 S.-E. anstatt über 300 ccm nur 5 ccm Wasserstoff ausschieden.

Aus den Tabellen I und II erkennt man, dass die älteren Versuche, die die Abhängigkeit der Polarisation von der Natur der Electroden zeigen, bestätigt sind, und dass die Electroden nicht einfach als Zuleiter dienen, selbst wenn sie chemisch unverändert bleiben.

Herr Exner[1]) führt eine Reihe von Versuchen an, um zu beweisen, dass bei anwachsender Kraft der primären Säule die electromotorische Kraft der Polarisation bis zur sichtbaren Gasentwickelung der ersteren gleich bleibt und von diesem Punkte an constant ist. Dieses steht insofern mit der Theorie der Erhaltung der Kraft im Einklang, als Niemand behaupten will, dass eine schwächere electromotorische Kraft eine grössere allein überwinden kann. Hr. Helmholtz[2]) hat aber für Platin gezeigt — und ich glaube, aus meinen Versuchen schliessen zu können, dass es auch für Kohle gilt —, dass eine zur Zersetzung theoretisch zu kleine electromotorische Kraft doch selbst in einer anfänglich gasfreien Zersetzungszelle einen lang anhaltenden Strom erzeugen kann, und die Electroden polarisiren, unterstützt durch die Occlusion der ausgeschiedenen Gase von den Electroden; den Vorgang vergleicht Hr. Helmholtz mit der Ladung eines Condensators mit sehr grosser Capacität. Diese Thatsache spricht gegen die Theorie, dass die Werthe der Polarisation sich aus der Wärmetönung der sich abspielenden chemischen Processe berechnen lassen, indem sie den Beweis liefert, dass die Electroden sich nicht vollkommen passiv verhalten. Man muss auch aus den Tabellen I und III schliessen, dass von dem Punkte an, wo sichtbare Zersetzung eintritt, die Polarisation nicht constant bleibt, sondern bei anwachsender Kraft der primären Säule erst allmählich einen Grenzwerth erreicht, da schon bei 3,4 D. die Gasentwickelung sehr stark war.[3]) Ob der Werth $E=1{,}34$ D. in Tabelle III infolge electrolytischer Convection so klein ist, kann ich nicht sagen, einen anderen Grund sehe ich nicht dafür ein.

Nach der chemischen Theorie ist es unerklärlich, warum

---

1) F. Exner, Wied. Ann. **5.** p. 388. 1878.

2) Helmholtz, Pogg. Ann. **150.** p. 483. 1873; vergleiche auch F. A. Flemming, Phil. Mag. (5) **1.** p. 142. 1876; A. Bartoli, Nuovo Cim. (3) **4.** p. 92. 1878. (3) **5.** p. 203. 1879.

3) Diese ist blos eine Bestätigung der früheren Ansichten über die Abhängigkeit der Polarisation von der Stromdichtigkeit; vergl. Wied. Galv. **1.** p. 681. 1874.

beim Schliessen des primären Stromes die Polarisation nicht sofort den entsprechenden Werth annimmt, sondern ihn erst allmählich erreicht, und wenn sie z. B. den Grenzwerth für zwei Bunsen'sche Elemente im primären Strome erreicht hat, und man ein drittes einschaltet, warum sie wieder eine ziemliche Zeit braucht, bis sie den Maximalwerth, der den drei Bunsen entspricht, erreicht.

Die Curve eines solchen Versuches ist in Curve III gegeben; die Flüssigkeit war 5 procentige Kupfernitratlösung zwischen Gaskohlenelectroden; aber jede Flüssigkeit mit jedem Electrodenpaare gab ähnliche Curven. Beim Ausschalten eines Elementes nach dem anderen sank die Polarisation, wie zu erwarten war, stufenweise in einer Curve, die der Curve III ähnlich ist, wenn sie um 180° um die Zeitaxe gedreht wird. Dieses langsame Zu- und Abnehmen ist aber sehr leicht zu erklären durch das langsame Ein- und Austreten der Gase in die Electroden und die darauf beruhende electrische Erregung derselben. Gerade wie bei der Electrolyse des Zinksulfates die Polarisation langsam ansteigt, bis die Kathode vollständig mit Zink bedeckt ist, und wir ein Smee'sches Element und die dazu gehörende Kraft haben, ebenso steigt sie bei der Electrolyse von Schwefelsäure (Wasserstoffsulfat), bis das Platin der Kathode vollständig mit Wasserstoff getränkt ist, und wir eine Pt-H-Platte als negativen Pol haben; in allen zwei Fällen ist die Anode in ähnlicher Weise mit Sauerstoff getränkt.

Dass Lösungen von HCl und NaCl zwischen Platinelectroden z. B., verschiedene Werthe der Polarisation geben, während dieselben Gase an den Electroden auftreten, was Hr. Exner als einen Grund gegen die Contacttheorie betrachtet, ist einfach zu begreifen; einmal haben wir die Reihe:

$$Pt\,|\,H + H\,|\,HCl + HCl\,|\,Cl + Cl\,|\,Pt.$$

das andere mal:

$$Pt\,|\,H + H\,|\,NaOH + NaOH\,|\,NaCl + NaCl\,|\,Cl + Cl\,|\,Pt.$$

Dass diese zwei Reihen nicht denselben Werth geben, ist zu erwarten. In Beziehung hierauf wurde jedoch folgender Versuch angestellt.

In jedes von zwei durch ein an den Enden mit Pergamentpapier verschlossenes U-rohr verbundenen Gefässen A und B tauchte eine blanke Platinplatte. Diese Combination, durchaus mit 6 procentiger Kochsalzlösung gefüllt, gab als Plattenunterschied $E_0 = 0{,}03$ D. (electromotorische Kräfte von $A+$ nach $B-$ in der Flüssigkeit sind positiv genommen) und wenn A 5 procentige Natronlauge enthielt, war im Anfang $E = 0{,}39$ D. sank aber in 15 Minuten auf $E = 0{,}32$ D., eine Kraft, die den oben erwähnten Unterschied mindestens theilweise erklären würde. Wenn jetzt U und B mit 6 procentiger Salzsäure gefülllt wurden, wurde die electromotorische Kraft der Reihe $Pt|NaOH + NaOH|HCl + HCl|Pt$, $E = 0{,}66$ D. gefunden. Aus diesem Versuche ist es klar, dass die um die Kathode sich bildende Natronlauge keine unwesentliche Rolle spielt, und weiter, wenn diese Combination als Voltameter gebraucht würde, zeigte sich die Polarisation vollkommen gleich, ob Kochsalzlösung sich in allen drei Gefässen befindet, oder ob das die Kathode enthaltende Gefäss mit Natronlauge gefüllt wird. Ein chemischer Process und eine Wärmetönung für $NaOH\ NaCl = 0{,}39$ D. ist nicht vorhanden. Es ist aber keineswegs eine neue Thatsache, dass verschiedene Lösungen[1]) und verschiedene Concentrationen[2]) derselben Lösung durch ihren Contact einen Potentialunterschied hervorrufen. In der That stimmt mein corrigirter Werth für 5 procentiges NaCl gegen 24,5 procentiges NaCl $E = 0{,}11$ D. mit dem auf meine Procentlösungen reducirten Werthe von Hrn. Kittler[3]) $E = 0{,}10$ D. befriedigend überein.

Bei der Electrolyse von vielen Salzen muss der begleitende secundäre Process ein ziemlich complicirter sein; in einer Bleinitratlösung z. B. bedeckt sich die Anode mit einer dunkel perlmutterartig glänzenden Schicht. Bei der Electrolyse von $MnCl_2$-Lösung entwickelte sich kein Chlorgas, und die Flüssigkeit enthielt nachher keine Spur von freiem Chlor; die Anode hatte sich aber mit einer dunkelbraunen

1) Aryton and Perry, Trans. Roy. Soc. **1.** p. 34. 1880.

2) Helmholtz, Wied. Ann. **3.** p. 201. 1878; F. Moser, ibid. p. 216. und 3).

3) E. Kittler, Wied. Ann. **12.** p. 577. 1881.

Schicht überzogen, die weder in Wasser, Schwefelsäure, noch in verdünnter Salzsäure löslich war, die aber in concentrirter Salzsäure sich zu einer braunrothen Lösung auflöst, die sofort in $MnCl_2$ und Chlor sich zersetzte; das nascirende Chlor hat sich dem $MnCl_2$ einfach hinzuaddirt und dabei vermuthlich ein chlorreicheres Manganchlorid gebildet.

Schluss.

Als allgemeines Resultat dieser Arbeit will ich nun zum Schluss folgende Sätze anführen.

1. Die bis jetzt geltende Ansicht über die Aenderungen der electromotorischen Kraft des Smee'schen Elementes, welche dieselben auf Wirkungen der Polarisation zurückführt, muss noch als die richtige angesehen werden.

2. Die electromotorische Kraft der Polarisation ist keineswegs von der Natur der Electroden unabhängig.

3. Wir sind nicht im Stande, die Polarisation aus der Wärmetönung zu berechnen.

4. Die electromotorische Kraft der Polarisation lässt sich über diejenige, die zur sichtbaren Zersetzung nöthig ist, bedeutend steigern, und die früheren Ansichten hierüber sind bestätigt.[1])

In einer höchst interessanten Arbeit von Hrn. Adolfo Bartoli[2]) über galvanische Polarisation verfährt der Verf. der Art, dass er einen sehr starken Strom (400 Zink-Kohle Elemente) durch eine sehr kurze Zeit (z. B. 0,004 Secunden) durch das Voltameter schliesst, unmittelbar darauf aus dem ersten Ausschlag der Galvanometernadel die Polarisation bestimmt und ihre Abhängigkeit von der hindurchgegangenen Electricitätsmenge untersucht. Wenn auch die Versuche selbst nicht bis zu dem Grenzwerthe der Polarisation gehen, so kommt dieser Werth doch als constanter Factor in dem von Hrn. Bartoli aufgestellten Gesetz vor. Danach findet er als Grenzwerthe der Polarisation für:

1) Vergl. Wied. Galv. **1.** p. 681. 1874.

2) Adolfo Bartoli, Il Nuovo Cim. (3) **7.** p. 234. 1880.

Platin und	H_2O	HCl	HBr	HJ
	2,00 D.	1,30 D.	0,94 D.	0,58 D.

Die aus der Wärmetönung berechneten Werthe sind:

1,36 D.	1,57 D.	1,13 D.	0,52 D.

Wie man sieht, weichen seine Werthe nicht beträchtlich von denjenigen in der Tabelle I ab, aber sehr bedeutend von den theoretischen Werthen, sodass auch unter diesen Umständen die beobachteten Werthe nicht mit den berechneten übereinstimmen.

Vor kurzer Zeit hatte ich eine Kritik über einige Beweise von Hrn. Exner[1]) zur Publication fertig, dieselbe unterblieb jedoch, da zur gleichen Zeit bereits von Hrn. V. A. Julius[2]) und Hrn. F. Schultze-Berge[3]) ähnliche Kritiken publicirt worden sind. Da aber Hr. Exner[4]) in seiner Antwort auf jene Kritiken deren Einwände weder widerlegt, noch anerkennt, sondern, merkwürdiger Weise auch jetzt noch, nachdem er darauf aufmerksam gemacht wurde, die Unrichtigkeit seiner Beweise nicht zugibt, möchte ich mir erlauben, einige Beispiele seiner Beweismethode anzuführen.

„Versuch I (p. 1222)[5]). Es wurden zwei Bleche aus Zink und Kupfer jedes von circa 4600 qcm Oberfläche isolirt aufgestellt; verbindet man das eine oder das andere, nachdem es zur Erde abgeleitet war, mit dem Electrometer, so erhält man absolut keinen Ausschlag."

Der Nullpunkt wurde durch directe Verbindung der Electrometernadel, die von Aluminium war, mit der Gas- oder Wasserleitung gefunden, d. h. die Gleichung $V_0 + M_0 | Al = 0$ als Grundsatz angenommen, wo V_0 das Potential und M_0 das Material des Leitungsrohres bedeutet. Somit erhalten wir aus dem obigen Versuche:

$$V_0 + M_0 | Cu + Cu | Al = 0 = V_0 + M_0 | Zn + Zn | Al.$$

1) F. Exner, Wien. Ber. **81.** p. 1220. 1880.
2) V. A. Julius, Wied. Ann. **13.** p. 276. 1881.
3) F. Schultze-Berge, Wied. Ann. **12.** p. 293 u. 319. 1880.
4) F. Exner. Wien. Ber. **84.** p. 538. 1881.
5) F. Exner, Wien Ber. **81.** p. 1220. 1881.

Hieraus ergibt sich nach dem Spannungsgesetze nichts als:

$$V_0 + M_0 \,|\, Al = 0,$$

die Nadel zeigte natürlich keinen Ausschlag weil sie dasjenige Potential besass, das wir Null genannt haben, und der Versuch ist blos eine Bestätigung des Spannungsgesetzes.

Und wieder (p. 1223). „Es wurde das Kupferblech mit dem Cu-Pole eines Daniell'schen Elementes verbunden und dessen Zn-Pol zur Erde geleitet. Trennt man nun das Kupfer vom Elemente und bringt es ans Electrometer, so erhält man einen Ausschlag von 27 Scalenth. Wurde das Kupferblech statt mit dem Cu mit dem Zn des Daniell verbunden, so ergab sich nachher am Electrometer der Ausschlag — 27 Scalenth. Daraus folgt, wenn man die bisherige Anschauung und Schreibweise der Contacttheorie beibehält:

$$Zn \,|\, F + F \,|\, Cu = -Cu \,|\, F - F \,|\, Zn - Zn \,|\, Cu$$

$$\text{oder } Zn \,|\, Cu = 0,$$

wenn man für die Flüssigkeit des Elementes einfach den Buchstaben F setzt, und die Wechselwirkung der beiden Flüssigkeiten auf einander, wie üblich, vernachlässigt." Das ist aber ein unrichtiger Ansatz. Wenn wir die von Hrn. Exner in diesen Reihen vernachlässigten Glieder in Betracht ziehen so erhalten wir vielmehr nach unserer Schreibweise:

$$V_0 + M_0 \,|\, Zn + Zn \,|\, F + F \,|\, Cu + Cu \,|\, Al =$$
$$- V_0 - M_0 \,|\, Cu - Cu \,|\, F - F \,|\, Zn - Zn \,|\, Cu - Cu \,|\, Al,$$

somit wieder nichts als die alte Beziehung:

$$V_0 + M_0 \,|\, Al = 0.$$

Aus „Versuch II" (p. 1227) erhält der Verfasser die Gleichung:

$$E \,|\, Zn + Zn \,|\, Al = 0$$

und sagt darauf:

„Diese Gleichung würde offenbar noch bestehen, wenn die Nadel des Electrometers aus irgend einem anderen Metalle gemacht wäre als aus Aluminium, denn auch ein solches Instrument wurde caeteris paribus für das doppelte Potential den doppelten Ausschlag geben. Es würde also neben der Gleichung:

(2) $$E \,|\, Zn + Zn \,|\, Al = 0$$

auch noch für ein Instrument, dessen Nadel z. B. aus Kupfer bestände die, Gleichung gelten:

$$E|Zn + Zn|Cu = 0,$$

was nur möglich ist, wenn die einzelnen Werthe gleich 0 sind."

„Da übrigens die Contacttheorie, wie oben gesagt wurde die Erde als einen Körper der Spannungsreihe betrachten muss, so folgt aus 2) auch $E|Al = 0$, und wenn die Spannung zwischen Erde und Aluminium Null ist, dann ist sie es offenbar für jedes andere Metall, z. B. für Zink; dann folgt aus 1) [$Cu|Zn = E|Zn + Cu|Al$, eine Gleichung, die 2) unmittelbar vorausgeht in ihrer Ableitung von „Versuch II"] aber, dass $Cu|Zn = Cu|Al$ ist, mit anderen Worten, dass es eine Contactelectricität nicht gibt." Dieser Schluss ist gerade so unrichtig wie der obige, denn wie erwähnt, muss $E|Al = 0$ sein, oder, da E durch $V_0 + M_0|$ zu ersetzen ist, $V_0 + M_0|Al = 0$ gesetzt werden, da ja der Verf. dieses Potential als Null anfangs angenommen hat; danach liefert auch dieser Versuch lediglich einen Beweis des Volta'schen Spannungsgesetzes.

Es möge auch der Vollständigkeit wegen ein Beispiel derjenigen Versuche, die mit Benutzung eines Condensators gemacht wurden, angeführt werden.

Versuch III. „Eine Zink- und eine Kupferplatte bildeten in bestimmter, und während des ganzen Versuchs constanter Distanz von einander einen Luftcondensator. Es wurde die Electrometernadel mit dem Kupfer verbunden, dieses zur Erde geleitet und gleichzeitig der Condensator in sich metallisch geschlossen. Dadurch ist derselbe geladen, ..." [Danach wurden alle Verbindungen unterbrochen.]

„Es wurde nun der Kupferpol eines Daniell'schen Elementes zur Erde geleitet und dessen Zink mit der übrigens isolirten Zinkplatte des Condensators verbunden. Dadurch ändert sich das Potential des letzteren und somit auch das der Kupferplatte; das Electrometer zeigte infolge dessen einen Ausschlag von — 20 Scalenth. Nun wurde das Element entfernt und der Condensator wieder wie anfangs hergerichtet, d. h. ohne an der Plattendistanz zu ändern, durch directe

Schliessung unter gleichzeitiger Ableitung geladen. Es wurde jetzt die Zinkplatte mit dem Electrometer verbunden, die Ruhelage ist natürlich genau dieselbe wie bei Verbindung mit Kupfer. Während nun wieder der Kupferpol des Daniell zur Erde geleitet war, wurde sein Zinkpol mit dem Kupfer des Condensators verbunden, das Electrometer gab — 20 Scalenth. Da die Ausschläge in beiden Fällen gleich waren, so waren es auch die Potentialänderungen, und man erhält somit nach der Contacttheorie, wenn wir den Ausschlag mit A bezeichnen:

$$E\,|\,Cu + Cu\,|\,F + F\,|\,Zn = A$$

und aus der zweiten Beobachtung:

$$E\,|\,Cu + Cu\,|\,F + F\,|\,Zn + Zn\,|\,Cu = A$$

oder $$Zn\,|\,Cu = 0.“$$

Was diesen Versuch betrifft, so haben wir Folgendes. Nennen wir die Bindungszahl des Condensators K, so finden wir als Potential der Zinkplatte bei der „Ladung“ des Condensators:

(1) $$V_0 + M_0\,|\,Zn = P_z$$

und das der Kupferplatte

(2) $$V_0 + M_0\,|\,Cu = P_c.$$

Als der Zinkpol mit der Zinkplatte verbunden war, hatte letztere das Potential:

(3) $$V_0 + M_0\,|\,Cu + Cu\,|\,F + F\,|\,Zn = P_{zn}.$$

Wenn wir jetzt (1) von (3) abziehen, so erhalten wir die durch Einschaltung des Daniell bewirkte Erhöhung des Potentials der Zinkplatte:

(4) $$\left\{\begin{array}{l} -M_0\,|\,Zn + M_0\,|\,Cu + Cu\,|\,F + F\,|\,Zn = Zn\,|\,Cu + Cu\,|\,F + F\,|\,Zn \\ \qquad = \Delta P_z = \text{Daniell.} \end{array}\right.$$

wenn wir (4) mit K multipliciren, so erhalten wir die Potentialerhöhung der Kupferplatte:

(5) $$K(Zn\,|\,Cu + Cu\,|\,F + F\,|\,Zn) = \Delta P_c$$

addiren wir zu (5) das ursprüngliche Potential der Kupferplatte (2), so haben wir als jetziges Potential der Kupferplatte:

(6) $$K(Zn\,|\,Cu + Cu\,|\,F + F\,|\,Zn) + V_0 + M_0\,|\,Cu = P_{cu}.$$

Um das Potential der Nadel zu bekommen, müssen wir noch den Contact Cu Al (zwischen Condensatorplatte und Nadel) zu (6) addiren, so bekommen wir:

(I) $K(Zn\,|\,Cu+Cu\,|\,F+F\,|\,Zn)+V_0+M_0\,|\,Cu+Cu\,|\,Al=P_n.$

In ganz analoger Weise erhalten wir, wenn der Zinkpol des Elementes mit der Kupferplatte des Condensators verbunden ist, als Potential der Nadel:

(II) $K(Zn\,|\,Cu+Cu\,|\,F+F\,|\,Zn)+V_0+M_0\,|\,Zn+Zn\,|\,Al=P'_n.$

Da nach dem Versuch $P'_n = P_n$ ist, so beweist derselbe blos:

$$M_0\,|\,Zn+Zn\,|\,Al = M_0\,|\,Cu+Cu\,|\,Al,$$

was nach dem Volta'schen Spannungsgesetze niemand bezweifeln wird.

Da die anderen Versuche, die Hr. Exner anführt, um zu beweisen, dass es keine Contactelectricität gibt, den obigen angeführten vollkommen ähnlich sind, dürften diese Beispiele genügen, um zu zeigen, dass jene Versuche lediglich die Gültigkeit des Volta'schen Spannungsgesetzes beweisen, und dass ihre Erklärung nach der Contacttheorie keinerlei Schwierigkeiten bietet.

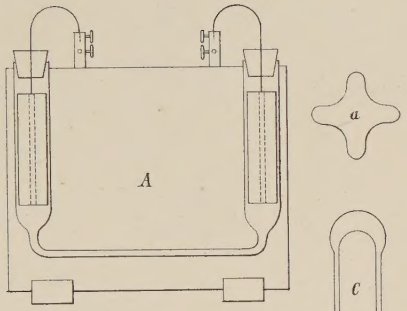

Fig. 1.

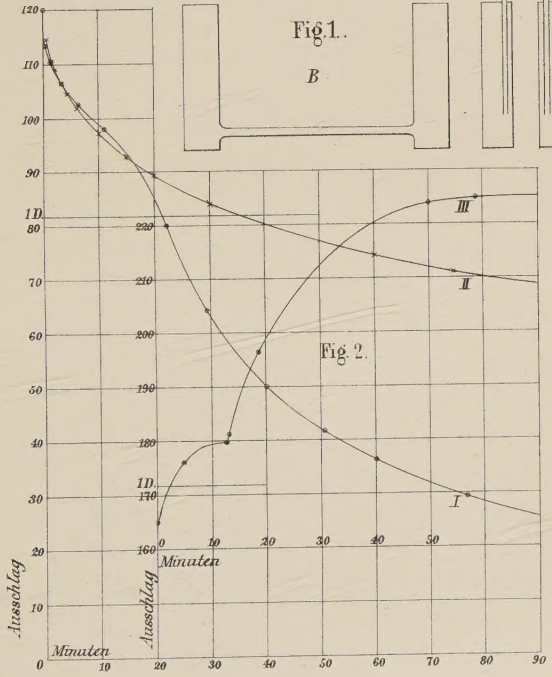

Fig. 2.